PCT (IBOH OLSSA

日本国特許庁 JAPAN PATENT OFFICE

REC'D 2 9 NOV 2004 WIPO PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application:

2003年 8月 6日

出 願 番 号 Application Number:

特願2003-206199

[ST. 10/C]:

[JP2003-206199]

出 願 人
Applicant(s):

日産自動車株式会社 新日本石油株式会社

PRIORITY DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

特許庁長官 Commissioner, Japan Patent Office 2004年10月29日

i) 11)



ページ: 1/

【書類名】 特許願

【整理番号】 NM03-00260

【提出日】 平成15年 8月 6日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 B60K 17/30

C23C 16/27

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産自動車株式会

社内

【氏名】 上野 貴文

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産自動車株式会

社内

【氏名】 石川 貴朗

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産自動車株式会

社内

【氏名】 浜田 孝浩

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産自動車株式会

社内

【氏名】 加納 眞

【特許出願人】

【識別番号】 000003997

【氏名又は名称】 日産自動車株式会社

【代表者】 カルロス ゴーン

【代理人】

【識別番号】 100102141

【弁理士】

【氏名又は名称】 的場 基憲

【電話番号】

03-5840-7091

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 061067

【納付金額】

21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】

明細書 1

【物件名】

図面 1

【物件名】

要約書 1

【包括委任状番号】 9810101

【プルーフの要否】 要



【発明の名称】 終減速機

【特許請求の範囲】

【請求項1】 終減速機用潤滑油の存在下で互いに摺動する部材の少なくとも一方の摺動面に硬質炭素薄膜を被覆して成る摺動部位を備え、上記硬質炭素薄膜の水素含有量が20原子%以下であることを特徴とする終減速機。

【請求項2】 上記硬質炭素薄膜の水素含有量が10原子%以下であることを特徴とする請求項1に記載の終減速機。

【請求項3】 上記硬質炭素薄膜の水素含有量が0.5原子%以下であることを特徴とする請求項1に記載の終減速機。

【請求項4】 上記硬質炭素薄膜の被覆前における基材の表面粗さがRaで 0.1μm以下であることを特徴とする請求項1~4のいずれか1項に記載の終 減速機。

【請求項5】 上記終減速機用潤滑油が有機系含酸素化合物を含んでいることを特徴とする請求項1~4のいずれか1項に記載の終減速機。

【請求項6】 上記有機系含酸素化合物が1価又は多価アルコール類、カルボン酸類、エーテル類、エステル類及びこれらの誘導体から成る群より選ばれた少なくとも1種の化合物であって、潤滑油全量基準で0.05~3.0%含まれていることを特徴とする請求項5に記載の終減速機。

【請求項7】 上記潤滑油の基油が鉱油及び/又は合成油から成ることを特徴とする請求項5~7のいずれか1項に記載の終減速機。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】

本発明は、減速歯車装置と差動装置から成る自動車用の終減速機(ファイナルドライブ)における摩擦減少技術に係わり、摺動部位における摩擦係数を減少させ、耐焼付き性、耐摩耗性を向上させることができると共に、摩擦抵抗を少なくして自動車の燃費性能を向上させることのできる終減速機に関するものである。

[0002]

【従来の技術】

自動車用の終減速機の省燃費技術に関しては、デファレンシャルギヤでの伝達 効率の向上を目的に、特定範囲から選択されるりん系極圧剤と、特定構造の有機 酸類と、特定範囲から選択される硫黄系極圧剤を潤滑油基油中に含有する終減速 機用潤滑油組成物が提案されている(特許文献 1 参照)。

[0003]

また、ころ端面と内輪大鍔間の滑り摩擦損失の低減を目的に、円すいころの外径面のコーンセンターを内輪の中心軸からずらせた円すいころ軸受や、このような円すいころ軸受を自動車用デファレンシャルに用いることがが提案されている (特許文献2参照)。

[0004]

【特許文献1】

特開平6-200274号公報

【特許文献2】

特開平2000-192951号公報

[0005]

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、上記特許文献1に記載された終減速機用潤滑油組成物においては、処方改良によるギヤ部の伝達効率向上が検討されており、特許文献2においては、円すいころ軸受の構造改良による摩擦損失の低減が検討されているものの、摺動表面自体の摩擦を低減することや、摺動部材と潤滑油の相性については検討されていない。

[0006]

本発明は、従来の終減速機の摩擦対策技術における上記のような現状に着目してなされたものであって、その目的とするところは、終減速機における各種の摺動部位、例えばワッシャーを介して摺接するサイドギヤ背面とデフケース内面間などにおける摩擦係数を低減し、耐焼付き性及び耐摩耗性を向上すると共に、各部位の摺動抵抗を少なくして、自動車の燃費向上に寄与することができる終減速機を提供することにある。

[0007]

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記課題を達成すべく、終減速機に用いられる各種摺動材料や、これら材料と潤滑油との組合わせについて銑意検討を重ねた結果、互いに摺接する摺動面の一方又は双方に水素含有量の少ない硬質炭素薄膜を形成することによって、潤滑油介在下での摩擦係数が大幅に低減することを見出すと共に、かかる硬質炭素薄膜を被覆してなる摺動部材において低摩擦係数を実現し、耐焼付き性や耐摩耗性を改善するには、使用する潤滑油中の添加剤による影響も少なくないことを見出し、本発明を完成するに至った。

[0008]

本発明は、上記知見に基づくものであって、本発明の終減速機は、終減速機用 潤滑油の存在下で互いに摺動する部材の一方又は両方の摺動面に、例えばダイヤ モンドライクカーボン(以下、「DLC」と称する)などの硬質炭素薄膜による 被覆を施して成る摺動部位を備えており、この硬質炭素薄膜の水素含有量が20 原子%以下、望ましくは10原子%以下、さらに望ましくは0.5原子%以下で あることを特徴としている。

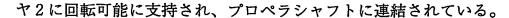
[0009]

【発明の実施の形態】

以下、本発明について、更に詳細に説明する。なお、本明細書において「%」 は、特記しない限り質量百分率を示すものとする。

[0010]

図1は、本発明の自動車用終減速機における摺動部位の例を示す断面図であって、本発明の終減速機1は、デフキャリヤ(減速歯車箱)2中に、先端部にドライブピニオン3aを備えたドライブシャフト3と、ドライブピニオン3aと噛合うリングギヤ5aが固定され、サイドベアリング4を介してデフキャリヤ2に回転可能に支持されたデフケース5と、該デフケース5の内部に回転可能に保持された2個のサイドギヤ6と、デフケース5内のピニオンメートシャフト7に回転可能に支持されて、上記サイドギヤ6にそれぞれ噛合う2個のピニオンメートギヤ8を備え、上記ドライブシャフト3は、2個のころ軸受9によってデフキャリ



[0011]

上記終減速機1において、プロペラシャフトが回転すると、その回転はドライブピニオン3a及びリングギヤ5aを介してデフケース5に伝達されることになるが、車両の直進時には、デフケース5がサイドギヤ6及びピニオンメートギヤ8と一体的に回転し、左右の駆動輪車軸同一速度で回転する。

一方、車両がカーブにさしかかると、内側の車軸の抵抗が増すことから、サイドギヤ6及びピニオンメートギヤ8がデフケース5内でそれぞれ回転し、内側の車軸の回転が遅くなり、その分外側車軸の回転速度が速くなって、車両の円滑な方向転換を可能にしている。

[0012]

ここで、上記終減速機1における摺動部材としては、例えば、サイドベアリング4のころ4aとインナーレース4b、デフケース5、サイドギヤ6、ピニオンメートシャフト7、ピニオンメートギヤ8、さらにデフケース5とサイドギヤ6の間に介在してバックラッシを調整するワッシャ10などを挙げることができ、上記サイドベアリング4のころ4aの端面とインナーレース4bの間、デフケース5の内面とサイドギヤ6の間、デフケース5の内面とワッシャ10の間、サイドギヤ6の背面とワッシャ10の間、ピニオンメートシャフト7の外周面とピニオンメートギヤ8の間、ピニオンメートギヤ8の背面とデフケース5の内面の間が終減速機用潤滑油の存在下で互いに摺動する摺動部位ということになり、これら摺動部位における一方の摺動面、例えば、サイドベアリング4におけるころ4aの端面、デフケース5の内面、ピニオンメートシャフト7の外周面、ピニオンメートギヤ8の背面、ワッシャ10の両面に、硬質炭素薄膜を被覆することができる。もちろん、これら摺動面の相手側摺動面に被覆しても良いし、これら摺動面の双方に硬質炭素被膜を形成してもよい。

[0013]

また、上記以外の摺動部位、例えば上記ドライブシャフト3を支持するころ軸受9におけるころ9aの端面及びインナーレース9bの外周面の一方又は両方に硬質炭素薄膜を形成してもよい。

[0014]

ここで、上記した硬質炭素薄膜としては、例えば炭素原子を主として構成されるDLC材料を用いることができる。

このDLC材料は、非晶質のものであって、炭素同士の結合形態がダイヤモンド構造(SP³結合)とグラファイト結合(SP²結合)の両方から成る。具体的には、炭素元素だけから成る a - C(アモルファスカーボン)、水素を含有する a - C:H(水素アモルファスカーボン)、及びチタン(Ti)やモリブデン(Mo)等の金属元素を一部に含むMe Cなどを好適に用いることができる。

[0015]

また、硬質炭素薄膜中の水素含有量が増加すると摩擦係数が増すことから、本発明においては水素含有量の上限を20原子%とする必要があるが、潤滑油中での摺動時の摩擦係数を十分に低下させ、さらに安定した摺動特性を確保するためには、10原子%以下、さらには0.5原子%以下とすることが望ましい。

[0016]

そして、このような水素含有量の低い硬質炭素薄膜は、例えばスパッタリング 法やイオンプレーティング法など、水素や水素含有化合物を実質的に使用しない PVD法によって成膜することによって得られる。

この場合、成膜時に水素を含まないガスを用いるだけでなく、場合によっては 反応容器や基材保持具のベーキングや、基材表面のクリーニングを十分に行った うえで成膜することが被膜中の水素量を減らすために望ましい。

[0017]

また、上記硬質炭素薄膜を被覆する前の基材の表面粗さについては、硬質炭素 薄膜の膜厚が相当に薄いことから、成膜後も膜表面の粗さに大きく影響するため、表面粗さ Ra(中心線平均粗さ)が 0.1μ m以下であることが望ましい。すなわち、基材の表面粗さ Raが 0.1μ mを超えて粗い場合、膜表面の粗さに起因する突起部が相手材との局部的な接触面圧を増大させ、膜の割れを誘発する可能性が高くなることによる。

[0018]

次に、本発明の終減速機に用いる潤滑油について詳細に説明する。

本発明に用いる終減速機用潤滑油としては、基油(ベースオイル)に、有機系 含酸素化合物を含有させたものを用いることが望ましく、このような潤滑油が硬 質炭素薄膜が被覆された摺動面に介在することによって、極めて優れた低塵擦特 性が発揮される。

[0019]

ここで、上記基油としては特に限定されるものではなく、鉱油、合成油、及び びこれらの混合物など、潤滑油の基油として通常使用されるものであれば、種類 を問わず使用することができる。

鉱油としては、具体的には、原油を常圧蒸留及び減圧蒸留して得られた作動油 留分を溶剤脱れき、溶剤抽出、水素化分解、溶剤脱ろう、水素化精製、硫酸洗浄 、白土処理等の精製処理等を適宜組み合わせて精製したパラフィン系又はナフテ ン系等の油やノルマルパラフィン等が使用でき、溶剤精製、水素化精製処理した ものが一般的であるが、芳香族分をより低減することが可能な高度水素化分解プ ロセスやGTL Wax(ガス・トウー・リキッド・ワックス)を異性化した手 法で製造したものを用いることがより好ましい。

[0020]

合成油としては、具体的には、ポリーαーオレフィン(例えば、1ーオクテン オリゴマー、1-デセンオリゴマー、エチレンープロピレンオリゴマー等)、ポ リーαーオレフィンの水素化物、イソブテンオリゴマー、イソブテンオリゴマー の水素化物、イソパラフィン、アルキルベンゼン、アルキルナフタレン、ジエス テル(例えば、ジトリデシルグルタレート、ジオクチルアジペート、ジイソデシ ルアジペート、ジトリデシルアジペート、ジオクチルセバケート等)、ポリオー ルエステル(例えば、トリメチロールプロパンカプリレート、トリメチロールプ ロパンペラルゴネート、トリメチロールプロパンイソステアリネート等のトリメ チロールプロパンエステル:ペンタエリスリトール2-エチルヘキサノエート、 ペンタエリスリトールペラルゴネート等のペンタエリスリトールエステル)、ポ リオキシアルキレングリコール、ジアルキルジフェニルエーテル、ポリフェニル エーテル等が挙げられる。中でも、1-オクテンオリゴマー、1-デセンオリゴ マー等のポリー α ーオレフイン又はその水素化物が好ましい例として挙げられる



[0021]

本発明に用いる終減速機用潤滑油における基油は、鉱油系基油又は合成系基油 を単独あるいは混合して用いる以外に、2種類以上の鉱油系基油、あるいは2種 類以上の合成系基油の混合物であっても差し支えない。また、上記混合物におけ る2種類以上の基油の混合比も特に限定されず任意に選ぶことができる。

[0022]

基油中の硫黄分について、特に制限はないが、基油全量基準で、0.2%以下であることが好ましく、より好ましくは0.1%以下、さらには0.05%以下であることが好ましい。特に、水素化精製鉱油や合成系基油の硫黄分は、0.005%以下、あるいは実質的に硫黄分を含有していない(5ppm以下)ことから、これらを基油として用いることが好ましい。

[0023]

また、基油中の芳香族含有量についても、特に制限はないが、自動車用変速機の潤滑油として長期間低摩擦特性を維持するためには、全芳香族含有量が15%以下であることが好ましく、より好ましくは10%以下、さらには5%以下であることが好ましい。即ち、作動油基油の全芳香族含有量が15%を超える場合には、酸化安定性が劣るため好ましくない。

なお、ここで言う全芳香族含有量とは、ASTM D2549に規定される方法に準拠して測定される芳香族留分(aromatics fraction)含有量を意味している。

[0024]

基油の動粘度にも、特に制限はないが、上記のような変速機の潤滑油として使用する場合には、100 Cにおける動粘度が2 mm 2/s以上であることが好ましく、2 s以上である。一方、その動粘度は、30 mm 2/s以下であることが好ましく、25 mm 2/s以下、特に20 mm 2/s以下であることが好ましく、25 mm 2/s以下、特に20 mm 2/s以下であることが好ましい。基油の100 Cにおける動粘度が2 mm 2/s未満である場合には、十分な耐摩耗性が得られない上に蒸発特性が劣る可能性があるため好ましくない。一方、動粘度が30 mm 2/s を超える場合には低摩擦性能を

発揮しにくく、低温性能が悪くなる可能性があるため好ましくない。本発明にお いては、上記基油の中から選ばれる2種以上の基油を任意に混合した混合物等が 使用でき、100℃における動粘度が上記の好ましい範囲内に入る限りにおいて は、基油単独の動粘度が上記以外のものであっても使用可能である。

[0025]

また、基油の粘度指数にも、特別な制限はないが、80以上であることが好ま しく、100以上であることがさらに好ましく、特に変速機の潤滑油として使用 する場合には、120以上であることが好ましい。基油の粘度指数を高めること でよりオイル消費が少なく、低温粘度特性、省燃費性能に優れた作動油を得るこ とができる。

[0026]

上記有機系含酸素化合物としては、1価又は多価アルコール類、カルボン酸類 、エーテル類、エステル類及びこれらの誘導体から成る群より選ばれた少なくと も1種の化合物であることが望ましく、その含有量としては、潤滑油全量基準で 0.05~3.0%の範囲内であることが望ましい。

[0027]

アルコール類の具体例としては、例えば以下のものが挙げられる。

- 1. 1 1価アルコール類
- 1.2 2価のアルコール類
- 1.3 3価以上のアルコール類
- 4 上記1~3から選ばれるアルコール類のアルキレンオキサイド付加物
- 1.5 上記1~4から選ばれる1種又は2種以上の混合物

[0028]

1価アルコール類としては、ヒドロキシル基を分子中に1つ有するものであり 、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール(1-プロパノール、2-プ ロパノール)、ブタノール(1ーブタノール、2ーブタノール、2ーメチルー1 ープロパノール、2-メチルー2-プロパノール)、ペンタノール(1-ペンタ ノール、2ーペンタノール、3ーペンタノール、2ーメチルー1ープタノール、 **3-メチル-1-プタノール、3-メチル-2-プタノール、2-メチル-2-** ブタノール、2,2ージメチルー1ープロパノール)、ヘキサノール(1ーヘキ サノール、2-ヘキサノール、3-ヘキサノール、2-メチルー1-ペンタノー ル、2-メチル-2-ペンタノール、2-メチル-3-ペンタノール、3-メチ ルー1ーペンタノール、3ーメチルー2ーペンタノール、3ーメチルー3ーペン タノール、4ーメチルー1ーペンタノール、4ーメチルー2ーペンタノール、2 , 3 - ジメチル - 1 - ブタノール、2, 3 - ジメチル - 2 - ブタノール、3, 3ージメチルー1ーブタノール、3.3ージメチルー2ーブタノール、2ーエチル ノール、2-ヘプタノール、3-ヘプタノール、2-メチル-1-ヘキサノール **、2-メチル-2-ヘキサノール、2-メチル-3-ヘキサノール、5-メチル** -2-ヘキサノール、3-エチル-3-ペンタノール、2, 2-ジメチル-3-ペンタノール、2.3ージメチルー3ーペンタノール、2,4ージメチルー3ー ペンタノール、4, 4-ジメチルー2-ペンタノール、3-メチルー1-ヘキサ ノール、4-メチルー1-ヘキサノール、5-メチルー1-ヘキサノール、2-エチルペンタノール)、オクタノール(1-オクタノール、2-オクタノール、 3ーオクタノール、4ーメチルー3ーヘプタノール、6ーメチルー2ーヘプタノ ール、2-エチル-1-ヘキサノール、2-プロピル-1-ペンタノール、2, 4、4-トリメチルー1-ペンタノール、3、5-ジメチルー1-ヘキサノール 、2-メチル-1-ヘプタノール、2,2-ジメチル-1-ヘキサノール)、ノ ナノール(1ーノナノール、2ーノナノール、3,5,5ートリメチルー1ーへ キサノール、2.6-ジメチルー4ーヘプタノール、3-エチルー2,2ージメ チルー3ーペンタノール、5ーメチルオクタノール等)、デカノール(1ーデカ ノール、2ーデカノール、4ーデカノール、3,7ージメチルー1ーオクタノー ル、2,4,6-トリメチルヘプタノール等)、ウンデカノール、ドデカノール 、トリデカノール、テトラデカノール、ペンタデカノール、ヘキサデカノール、 ヘプタデカノール、オクタデカノール(ステアリルアルコール等)、ノナデカノ ール、エイコサノール、ヘンエイコサノール、トリコサノール、テトラコサノー ル等の炭素数1~40の1価アルキルアルコール類(これらアルキル基は直鎖状 であっても分枝状であっても良い);エテノール、プロペノール、プテノール、

ヘキセノール、オクテノール、デセノール、ドデセノール、オクタデセノール(オレイルアルコール等)等炭素数2~40の1価アルケニルアルコール類(これ らアルケニル基は直鎖状であっても分枝状であっても良く、また、二重結合の位 置も任意である);シクロペンタノール、シクロヘキサノール、シクロヘプタノ ール、シクロオクタノール、メチルシクロペンタノール、メチルシクロヘキサノ ール、ジメチルシクロヘキサノール、エチルシクロヘキサノール、プロピルシク ロヘキサノール、ブチルシクロヘキサノール、ジメチルシクロヘキサノール、シ クロペンチルメタノール、シクロヘキシルメタノール(1-シクロヘキシルエタ ノール、2 - シクロヘキシルエタノール等)、シクロヘキシルエタノール、シク ロヘキシルプロパノール(3ーシクロヘキシルプロパノール等)、シクロヘキシ ルブタノール (4-シクロヘキシルブタノール等)、ブチルシクロヘキサノール 、3.3.5.5ーテトラメチルシクロヘキサノール等の炭素数3~40の1価 (アルキル)シクロアルキルアルコール類(これらアルキル基は直鎖状であって も分枝状であっても良く、また、アルキル基、ヒドロキシル基の置換位置も任意 である):フェニルアルコール、メチルフェニルアルコール(o―クレゾール、 m-クレゾール、p-クレゾール)、クレオソール、エチルフェニルアルコール 、プロピルフェニルアルコール、ブチルフェニルアルコール、ブチルメチルフェ ニルアルコール(3-メチルー6-tert-ブチルフェニルアルコール等)、 ジメチルフェニルアルコール、ジエチルフェニルアルコール、ジブチルフェニル アルコール(2,6-ジーtertーブチルフェニルアルコール、2,4-ジー tert-ブチルフェニルアルコール等)、ジブチルメチルフェニルアルコール (2,6-ジtertーブチルー4メチルフェニルアルコール等)、ジブチルエ チルフェニルアルコール (2, 6-ジtert-ブチルー4エチルフェニルアル コール等)、トリブチルフェニルアルコール(2,4,6ートリーtertープ チルフェニルアルコール等)、ナフトール(α ―ナフトール、βーナフトール等)、ジブチルナフトール(2.4-ジーtert-ブチルーα-ナフトール等) 等の(アルキル)アリールアルコール類(これらアルキル基は直鎖状であっても 分枝状であっても良く、また、アルキル基、ヒドロキシル基の置換位置も任意で ある) 等; 6-(4-オキシ-3, 5-ジ-tert-プチルーアニリノ) -2

1, 4-ビス-(n-オクチルーチオ)-1, 3, 5-トリアジン等及びこれらの混合物等が挙げられる。

[0029]

これらの中では、硬質炭素薄膜をコーティングした摺動部材と任意の材料からなる摺動面の摩擦をより低下させることができ、揮発性が低く高温条件においても摩擦低減効果を発揮できる点で、オレイルアルコール、ステアリルアルコール等の炭素数12~18の直鎖又は分枝のアルキル又はアルケニルアルコール類がより好ましい。

[0030]

2 価アルコールとしては、具体的には、ヒドロキシル基を分子中に 2 つ有する ものであり、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレ ングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリプロピレ ングリコール、ネオペンチルグリコール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,2ーブタンジオール、2ーメチルー1,3ープロパンジオ ール、1, 5ーペンタンジオール、1, 6ーヘキサンジオール、2ーエチルー2 ーメチルー1, 3ープロパンジオール、2ーメチルー2, 4ーペンタンジオール 、1,7-ヘプタンジオール、2-メチル-2-プロピルー1,3-プロパンジ オール、2, 2 - ジエチルー1, 3 - プロパンジオール、1, 8 - オクタンジオ ール、1,9-ノナンジオール、2-ブチル-2-エチル-1,3-プロパンジ オール、1,10ーデカンジオール、1,11ーウンデカンジオール、1,12 ードデカンジオール、1,13ートリデカンジオール、1,14ーテトラデカン ジオール、1,15-ヘプタデカンジオール、1.16-ヘキサデカンジオール 、1, 17-ヘプタデカンジオール、1, 18-オクタデカンジオール、1, 19-ノナデカンジオール、1.20-イコサデカンジオール等の炭素数2~40 のアルキル又はアルケニルジオール類(これらアルキル基又はアルケニル基は直 鎖状でも分枝状でも良く、アルケニル基の二重結合の位置は任意であり、ヒドロ キシル基の置換位置も任意である);シクロヘキサンジオール、メチルシクロヘ キサンジオール等の(アルキル)シクロアルカンジオール類(アルキル基は直鎖 状でも分枝状でも良く、アルキル基、ヒドロキシル基の置換位置は任意である)

、ベシゼンジオール(カテコール等)、メチルベンゼンジオール、エチルベンゼ ンジオール、ブチルベンゼンジオール(p-tert-ブチルカテコール等)、 ジブチルベンゼンジオール(4.6-ジーtert-ブチルーレゾルシン等)、 4, 4'ーチオビスー(3ーメチルー6ーtertーブチルーフェノール)、4 、2、2'ーメチレンビスー(4ーメチルー6ーtertーブチルーフェノール)、2,2'ーチオビスー(4,6ージーtertーブチルーレゾルシン)、2 , 2'-メチレンビス (4-エチルー6-tert-ブチル-フェノール)、4 , 4'-メチレンビスー(2, 6-ジーtert-ブチルーフェノール)、2,2'-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ビドロキシ) プロパン、4, 4'-シクロヘキシリデンビスー (2,6-ジーtert-ブチルーフェノール)、等 の炭素数2~40の2価(アルキル)アリールアルコール類(アルキル基は直鎖 状でも分枝状でも良く、アルキル基、ヒドロキシル基の置換位置は任意である) 等;p-tert-ブチルフェノールとホルムアルデヒドとの縮合物、p-te rtーブチルフェノールとアセトアルデヒドとの縮合物等;及びこれらの混合物 等が挙げられる。

[0031]

これらの中では、硬質炭素薄膜をコーティングした摺動部材と任意の材料からなる摺動面の摩擦をより低下させることができる点で、エチレングリコール、プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、1,4ーブタンジオール、1,5ーペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,6ーヘキサンジオール、2ーメチルー2,4ーペンタンジオール、2ーエチルー2ーメチルー1,3ープロパンジオール、1,7ーヘプタンジオール、1,8ーオクタンジオール、1,9ーノナンジオール、1,10ーデカンジオール、1,11ーウンデカンジオール、1,12ードデカンジオール等が好ましい。また、2,6ージtertーブチルー4ー(3,5ージtertープチルー4ーヒドロキシーベンジル)フェニルアルコール等の分子量300以上、好ましくは400の高分子量のヒンダードアルコール類が、高温条件(例えば内燃機関等の摺動条件)においても揮発しにくく耐熱性に優れ、摩擦低減効果を発揮できるとともに、優れた酸化安定性をも



[0032]

3価以上のアルコール類としては、具体的には、ヒドロキシル基を3つ以上有するものであり、通常3~10価、好ましくは3~6価の多価アルコールが用いられる。これら成分の具体例としては、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、トリメチロールプタン等のトリメチロールアルカン、エリスリトール、ペンタエリスリトール、1,2,4ープタントリオール、1,3,5ーペンタントリオール、1,2,6ーヘキサントリオール、1,2,3,4ーブタンテトロール、ソルビトール、アドニトール、アラビトール、キシリトール、マンニトール等、及びこれらの重合体又は縮合物(例えば、ジグリセリン、トリグリセリン、テトラグリセリン等のグリセリンの2~8量体等、ジペンタエリスリトール学のペンタエリスリトールの2~4量体等、ソルビタン、ソルビトールグリセリン縮合物等の縮合化合物(分子内縮合化合物、分子間縮合化合物又は自己縮合化合物)等が挙げられる。

[0033]

また、キシロース、アラビトール、リボース、ラムノース、グルコース、フル クトース、ガラクトース、マンノース、ソルボース、セロビオース、マントース 、イソマルトース、トレハロース、スクロース等の糖類も使用可能である。

[0034]

これらの中では、グリセリン、トリメチロールアルカン(例えば、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、トリメチロールブタン)、ペンタエリスリトール、1,2,4ーブタントリオール、1,3,5ーペンタントリオール、1,2,6ーヘキサントリオール、1,2,3,4ーブタンテトロール、ソルビトール、ソルビタン、ソルビトールグリセリン縮合物、アドニトール、アラビトール、ソルビタン、ソルビトールがリセリン縮合物、アドニトール、アラビトール、キシリトール、マンニトール等の3~6価の多価アルコール及びこれらの混合物等がより好ましく、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビタン及びこれらの混合物がさらに好ましく、酸素含有量が20%以上、好ましくは30%以上、特に好ましくは40%

である多価アルコール類であることが特に好ましい。6 価を超える多価アルコールの場合、粘度が高くなりすぎる。

[0035]

上記1.4成分は、1.1~1.3から選ばれるアルコール類のアルキレンオキサイド付加物であり、具体的には、当該アルコール類に炭素数2~6、好ましくは炭素数2~4のアルキレンオキサイドあるいはその重合体又は共重合体を付加させ、アルコール類のヒドロキシル基をハイドロカルビルエーテル化又はハイドロカルビルエステル化したものが挙げられる。炭素数2~6のアルキレンオキサイドとしては、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、1,2ーエポキシブタン(α -ブチレンオキサイド)、2,3-エポキシブタン(β -ブチレンオキサイド)、1,2-エポキシー1-メチルプロパン、1,2-エポキシへプタン、1,2-エポキシへキサン等が挙げられる。これらの中では、低摩擦性に優れる点から、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイドが好ましく、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイドがより好ましい。

[0036]

なお、2種以上のアルキレンオキサイドを用いた場合には、オキシアルキレン 基の重合形式に特に制限はなく、ランダム共重合していても、プロック共重合し ていてもよい。また、ヒドロキシル基を2~6個有する多価アルコールにアルキ レンオキサイドを付加させる際、全てのヒドロキシル基に付加させてもよいし、 一部のヒドロキシル基のみに付加させてもよい。

[0037]

カルボン酸類としては、例えば以下のものが挙げられる。

- 2. 1 脂肪族モノカルボン酸類(脂肪酸類)
- 2.2 脂肪族多価カルボン酸類
- 2.3 炭素環カルボン酸類
- 2. 4 複素環式カルボン酸類
- 2.5 上記1~4から選ばれる2種以上の混合物

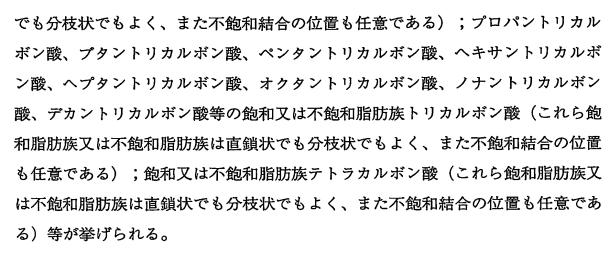
[0038]

脂肪族モノカルボン酸類(脂肪酸類)としては、具体的には、カルボキシル基

を分子中に1つ有する脂肪族モノカルボン酸類であり、例えばメタン酸、エタン 酸(酢酸)、プロパン酸(プロピオン酸)、ブタン酸(酪酸、イソ酪酸等)、ペ ンタン酸(吉草酸、イソ吉草酸、ピバル酸等)、ヘキサン酸(カプロン酸等)、 ヘプタン酸、オクタン酸(カプリル酸等)、ノナン酸(ペラルゴン酸等)、デカ ン酸、ウンデカン酸、ドデカン酸(ラウリン酸等)、トリデカン酸、テトラデカ ン酸(ミリスチン酸等)、ペンタデカン酸、ヘキサデカン酸(パルミチン酸等) 、ヘプタデカン酸、オクタデカン酸(ステアリン酸等)、ノナデカン酸、イコサ ン酸、ヘンイコサン酸、ドコサン酸、トリコサン酸、テトラコサン酸、ペンタコ サン酸、ヘキサコサン酸、ヘプタコサン酸、オクタコサン酸、ノナコサン酸、ト リアコンタン酸等の炭素数1~40の飽和脂肪族モノカルボン酸(これら飽和脂 肪族は直鎖状でも分枝状でも良い。);プロペン酸(アクリル酸等)、プロピン 酸(プロピオール酸等)、ブテン酸(メタクリル酸、クロトン酸、イソクロトン 酸等)、ペンテン酸、ヘキセン酸、ヘプテン酸、オクテン酸、ノネン酸、デセン 酸、ウンデセン酸、ドデセン酸、トリデセン酸、テトラデセン酸、ペンタデセン 酸、ヘキサデセン酸、ヘプタデセン酸、オクタデセン酸(オレイン酸等)、ノナ デセン酸、イコセン酸、ヘンイコセン酸、ドコセン酸、トリコセン酸、テトラコ セン酸、ペンタコセン酸、ヘキサコセン酸、ヘプタコセン酸、オクタコセン酸、 ノナコセン酸、トリアコンテン酸等の炭素数1~40の不飽和脂肪族モノカルボ ン酸(これら不飽和脂肪族は直鎖状でも分枝状でもよく、また不飽和結合の位置 も任意である)等が挙げられる。

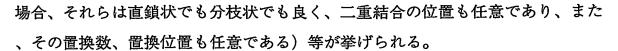
[0039]

脂肪族多価カルボン酸類としては、エタン二酸(シュウ酸)、プロパン二酸(マロン酸等)、ブタン二酸(コハク酸、メチルマロン酸等)、ペンタン二酸(グルタル酸、エチルマロン酸等)、ヘキサン二酸(アジピン酸等)、ヘプタン二酸(ピメリン酸等)、オクタン二酸(スベリン酸等)、ノナン二酸(アゼライン酸等)、デカン二酸(セバシン酸等)、プロペン二酸、ブテン二酸(マレイン酸、フマル酸等)、ペンテン二酸(シトラコン酸、メサコン酸等)、ヘキセン二酸、ヘプテン二酸、オクテン二酸、ノネン二酸、デセン二酸等の炭素数2~40の飽和又は不飽和脂肪族ジカルボン酸(これら飽和脂肪族又は不飽和脂肪族は直鎖状



[0040]

炭素環カルボン酸類としては、具体的には、炭素環にカルボキシル基を分子中 に1つ又は2つ以上有するカルボン酸類であり、例えば、シクロヘキサンモノカ ルボン酸、メチルシクロヘキサンモノカルボン酸、エチルシクロヘキサンモノカ ルボン酸、プロピルシクロヘキサンモノカルボン酸、ブチルシクロヘキサンモノ カルボン酸、ペンチルシクロヘキサンモノカルボン酸、ヘキシルシクロヘキサン モノカルボン酸、ヘプチルシクロヘキサンモノカルボン酸、オクチルシクロヘキ サンモノカルボン酸、シクロヘプタンモノカルボン酸、シクロオクタンモノカル ボン酸、トリメチルシクロペンタンジカルボン酸(ショウノウ酸等)等の炭素数 3~40の、ナフテン環を有するモノ、ジ、トリ又はテトラカルボン酸(アルキ ル基、アルケニル基を置換基として有する場合、それらは直鎖状でも分枝状でも 良く、二重結合の位置も任意であり、また、その置換数、置換位置も任意である);ベンゼンカルボン酸(安息香酸)、メチルベンゼンカルボン酸(トルイル酸 等)、エチルベンゼンカルボン酸、プロピルベンゼンカルボン酸、ベンゼンジカ ルボン酸(フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸等)、ベンゼントリカルボン 酸(トリメリット酸等)、ベンゼンテトラカルボン酸(ピロメリット酸等)ナフ タリンカルボン酸(ナフトエ酸等)等、炭素数7~40の芳香族モノカルボン酸 類、フェニルプロパン酸(ヒドロアトロパ酸)、フェニルプロペン酸(アトロパ 酸、ケイ皮酸等)、サリチル酸、炭素数1~30のアルキル基を1つ又は2つ以 上有するアルキルサリチル酸等の炭素数7~40のアリール基を有するモノ、ジ 、トリ又はテトラカルボン酸(アルキル基、アルケニル基を置換基として有する



[0041]

複素環式カルボン酸類としては、具体的には、カルボキシル基を分子中に1つ 又は2つ以上有する複素環式カルボン酸類であり、例えば、フランカルボン酸、 チオフェンカルボン酸、ピリジンカルボン酸(ニコチン酸、イソニコチン酸等) 等、炭素数5~40の、複素環式カルボン酸類が挙げられる。

[0042]

エーテル類としては、具体的には、例えば以下のものが挙げられる。

- 3.1 飽和又は不飽和脂肪族エーテル類
- 3.2 芳香族エーテル類
- 3. 3 環式エーテル類
- 3. 4 上記1~4から選ばれる2種以上の混合物

[0043]

脂肪族単一エーテル類としては、具体的には、例えば、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、ジn-プロピルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、ジイソプチルエーテル、ジn-アミルエーテル、ジイソアミルエーテル、ジノニルエーテル、ジデシルエーテル、ジウンデシルエーテル、ジドデシルエーテル、ジノニルエーテル、ジデシルエーテル、ジウンデシルエーテル、ジドデシルエーテル、ジネクタデシルエーテル、ジネクタデシルエーテル、ジクキサデシルエーテル、ジイコシルエーテル、ジオクタデシルエーテル、メチルn-プロピルエーテル、メチルイソプロピルエーテル、メチルイソアミルエーテル、エチルn-プロピルエーテル、エチルイソプロピルエーテル、エチルインアミルエーテル、エチルインプチルエーテル、エチルインプチルエーテル、エチルインブチルエーテル、エチルインプチルエーテル、エチルインブチルエーテル、エチルインブチルエーテル、エチルインブチルエーテル、エチルインブテルエーテル、エチルインブラリルエーテル、エチルインブチルエーテル、エチルインブラリルエーテル、エチルインブラリルエーテル、エチルアリルエーテル、エチルアリルエーテル、エチルアリルエーテル、エチルアリルエーテル、エチル等の炭素数 $1\sim40$ の飽和又は不飽和脂肪族エーテル類(これら飽和又は



不飽和脂肪族は直鎖状でも分枝状でもよく、不飽和結合の位置は任意である)が挙げられる。

[0044]

芳香族エーテル類としては、具体的には、例えば、アニソール、フェネトール、フェニルエーテル、ベンジルエーテル、フェニルベンジルエーテル、αーナフチルエーテル、βーナフチルエーテル、ポリフェニルエーテル、パーフルオロエーテル等が挙げられ、これらは飽和又は不飽和脂肪族基を有していても良い(これら飽和又は不飽和脂肪族は直鎖状でも分枝状でもよく、不飽和結合の位置は任意であり、また、その置換位置も数も任意である)。これらはその使用条件、特に常温において液状であることが好ましい。

[0045]

環式エーテル類としては、具体的には、例えば、酸化エチレン、酸化プロピレン、酸化トリメチレン、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、ジオキサン、グリシジルエーテル類等の炭素数2~40の環式エーテル類が挙げられ、これらは飽和又は不飽和脂肪族基、炭素環、飽和又は不飽和脂肪族基を有する炭素環を有していても良い(これら飽和又は不飽和脂肪族は直鎖状でも分枝状でもよく、不飽和結合の位置は任意であり、また、その置換位置も数も任意である)。

[0046]

エステル類としては、具体的には、以下のものが挙げられる。

- 4.1 脂肪酸モノカルボン酸類(脂肪酸類)のエステル
- 4.2 脂肪族多価カルボン酸類のエステル
- 4.3 炭素環カルボン酸類のエステル
- 4.4 複素環式カルボン酸類のエステル
- 4.5 アルコール類又はエステル類のアルキレンオキサイド付加物
- 4.6 上記1~5から選ばれる任意の混合物

なお、上記4.1~4.5に挙げたエステル類としては、ヒドロキシル基又はカルボキシル基が全てエステル化された完全エステルでも良く、ヒドロキシル基又はカルボキシル基が一部残存した部分エステルであっても良い。

[0047]



上記4.1成分としては、前述の脂肪酸モノカルボン酸類(脂肪酸類)から選ばれる1種又は2種以上と前述の1価、2価又は3価以上のアルコール類から選ばれる1種又は2種以上とのエステルであり、脂肪酸エステル系無灰摩擦調整剤が含まれる。脂肪酸エステル系無灰摩擦調整剤としては、炭素数6~30、好ましくは炭素数8~24、特に好ましくは炭素数10~20の直鎖状又は分枝状炭化水素基を有する脂肪酸エステルであり、かかる炭化水素基を有する脂肪酸と脂肪族1価アルコール又は脂肪族多価アルコールとからなるエステルなどを例示できる。ここでいう脂肪酸とは脂肪族モノカルボン酸を示す。具体的な好適例としては、グリセリンモノオレート、グリセリンジオレート、ソルビタンモノオレート、ソルビタンジオレートなどが挙げられる。

[0048]

脂肪酸エステル系無灰摩擦調整剤以外の4.1成分としては、炭素数1~5あるいは炭素数31~40の直鎖状又は分枝状炭化水素基を有する脂肪酸エステルが挙げられ、かかる炭化水素基を有する脂肪酸と脂肪族1価アルコール又は脂肪族多価アルコールとからなるエステルなどを例示できる。

これらのうち、100℃における動粘度が1~100mm²/sのものは潤滑油基油として使用することができ、通常、上記脂肪酸エステル系無灰摩擦調整剤と区別することができる。これらの例としては、例えば、トリメチロールプロパンカプリレート、トリメチロールプロパンペラルゴネート、ペンタエリスリトール2ーエチルヘキサノエート、ペンタエリスリトールペラルゴネート等の、炭素数3~40、好ましくは炭素数4~18、特に好ましくは4~12の3価以上のポリオール類、特にネオペンチル構造を有する3価以上のポリオール類と、炭素数1~40、好ましくは炭素数4~18、特に好ましくは6~12のモノカルボン酸から選ばれる1種又は2種以上との単一エステル類あるいはコンプレックスエステル類等のポリオールエステル類及びこれらの混合物、あるいは、さらにアルキレンオキサイドを付加させたもの等が挙げられる。これらはヒドロキシル基又はカルボキシル基が全てエステル化された完全エステルでも良く、ヒドロキシル基又はカルボキシル基が一部残存した部分エステルでも良いが、完全エステルであることが好ましく、そのヒドロキシル基価は通常100mgKOH/g以下

、より好ましくは50mgKOH/g以下、特に好ましくは10mgKOH/g 以下である。

また、これら潤滑油基油の100 \mathbb{C} における動粘度は、好ましくは $2\sim60$ m m 2/s 、特に好ましくは $3\sim50$ mm 2/s である。

[0049]

4. 2としては、前述の脂肪族多価カルボン酸類から選ばれる1種又は2種以上と前述の1価、2価又は3価以上のアルコール類から選ばれる1種又は2種以上とのエステル等であり、好ましい具体例としては、例えば、ジブチルマレエート、ジトリデシルグルタレート、ジ2ーエチルへキシルアジペート、ジイソデシルアジペート、ジトリデシルアジペート、ジ2ーエチルへキシルセバケート等の炭素数2~40、好ましくは炭素数4~18、特に好ましくは6~12のジカルボン酸類から選ばれる1種又は2種以上の多価カルボン酸類と、炭素数4~40、好ましくは炭素数4~18、特に好ましくは6~14の1価アルコール類から選ばれる1種又は2種以上とのジエステル類、あるいはこれらジエステル類(例えばジブチルマレエート等)と炭素数4~16のポリαオレフィン等との共重合体、無水酢酸等にαオレフィンを付加した化合物と炭素数1~40のアルコール類とのエステル等が挙げられる。これらのうち、100℃における動粘度が1~100mm²/sのものは潤滑油基油として使用することができる。

[0050]

4.3としては、前述の炭素環カルボン酸類から選ばれる1種又は2種以上と前述の1価、2価又は3価以上のアルコール類から選ばれる1種又は2種以上とのエステル等が挙げられ、好ましい具体例としては、例えば、フタル酸エステル類、トリメリット酸エステル類、ピロメリット酸エステル類、サリチル酸エステル類等の芳香族カルボン酸エステル類が挙げられる。これらのうち、100℃における動粘度が1~100mm²/sのものは潤滑油基油として使用することができる。

[0051]

4. 4としては、前述の複素環式カルポン酸類から選ばれる1種又は2種以上 と前述の1価、2価又は3価以上のアルコール類から選ばれる1種又は2種以上 とのエステル類が挙げられる。これらのうち、100 \mathbb{C} における動粘度が1-1 00 \mathbb{C} mm 2 \mathbb{Z} s のものは潤滑油基油として使用することができる。

[0052]

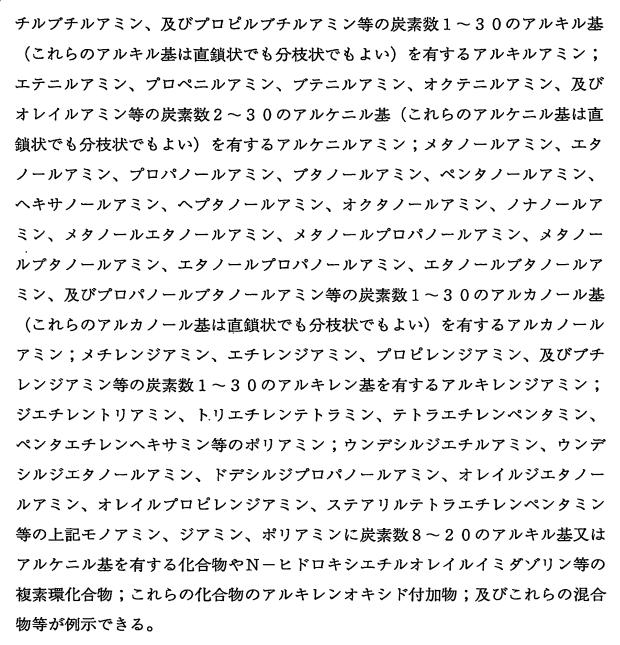
4. 5としては、前述の1価、2価又は3価以上のアルコール類から選ばれる 1種又は2種以上にアルキレンオキサイドを付加してエステル化したものや、前述の4. $1\sim4$. 4 から選ばれるエステルにアルキレンオキサイドを付加したもの等が挙げられる。これらのうち、100 ℃における動粘度が $1\sim100$ mm 2 / s のものは潤滑油基油として使用することができる。

[0053]

上記含酸素有機化合物の誘導体としては、具体的には、例えば、上記アルコール類、カルボン酸類、エステル類、エーテル類から選ばれる1種を硫化した化合物、ハロゲン化(フッ化、塩化等)した化合物、硫酸、硝酸、硼酸、リン酸及びこれらの酸のエステル類又は金属塩類との反応生成物、金属、金属含有化合物、あるいは、アミン化合物との反応生成物、等が挙げられる。

これらの中では、アルコール類及びカルボン酸類並びにこれらの誘導体から選ばれる1種又は2種以上と、アミン化合物との反応生成物(例えばマンニッヒ反応生成物、アシル化反応生成物、アミド等)が好ましい例として挙げられる。

ここでいうアミン化合物としては、アンモニア、モノアミン、ジアミン、ポリアミンが挙げられる。より具体的には、アンモニア;メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、プチルアミン、ペンチルアミン、ヘキシルアミン、ヘプチルアミン、オクチルアミン、ノニルアミン、デシルアミン、ウンデシルアミン、ドデシルアミン、トリデシルアミン、テトラデシルアミン、ペンタデシルアミン、ヘキサデシルアミン、ヘプタデシルアミン、オクタデシルアミン、ステアリルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジブチルアミン、ジペンチルアミン、ジへキシルアミン、ジウンデシルアミン、ジオクチルアミン、ジトリアシルアミン、ジテトラデシルアミン、ジペンタデシルアミン、ジへキサデシルアミン、ジへプタデシルアミン、メチルプロピルアミン、メチルプロピルアミン、エチルプロピルアミン、エチルプロピルアミン、エチルプロピルアミン、エチルプロピルアミン、エチルプロピルアミン、エチルプロピルアミン、エチルプロピルアミン、エチルア



[0054]

これら窒素化合物の中でもデシルアミン、ドデシルアミン、トリデシルアミン 、ヘプタデシルアミン、オクタデシルアミン、オレイルアミン及びステアリルア ミン等の炭素数10~20のアルキル基又はアルケニル基を有する脂肪族アミン (これらは直鎖状でも分枝状でもよい)が好ましい例として挙げることができる

これら含酸素有機化合物の誘導体の中でも、オレイン酸アミドのような炭素数 8~20のカルボン酸アミド類が好ましい例として挙げられる。

[0055]

一方、本発明に用いる終減速機用潤滑油は、ポリブテニルコハク酸イミド及び /又はその誘導体を含有することが好適である。

上記ポリブテニルコハク酸イミドとしては、次の一般式(1)及び(2)

[0056]

【化1】

$$\begin{array}{c} O \\ N + CH_2CH_2NH \\ O \end{array} \begin{array}{c} O \\ PIB \\ O \end{array}$$

[0057]

【化2】

$$\begin{array}{c}
O \\
N + CH_2CH_2NH + H \\
O
\end{array}$$
(2)

で表される化合物が挙げられる。これら一般式におけるPIBは、ポリプテニル基を示し、高純度イソブテン又は1ープテンとイソブテンの混合物をフッ化ホウ素系触媒又は塩化アルミニウム系触媒で重合させて得られる数平均分子量が900~3500、望ましくは1000~2000のポリプテンから得られる。上記数平均分子量が900未満の場合は清浄性効果が劣り易く、3500を超える場合は低温流動性に劣り易いため、望ましくない。

また、上記一般式における n は、清浄性に優れる点から 1~5の整数、より望

ましくは2~4の整数であることがよい。更に、上記ポリブテンは、製造過程の 触媒に起因して残留する微量のフッ素分や塩素分を吸着法や十分な水洗等の適切 な方法により、50ppm以下、より望ましくは10ppm以下、特に望ましく は1ppm以下まで除去してから用いることもよい。

[0058]

更に、上記ポリブテニルコハク酸イミドの製造方法としては、特に限定はないが、例えば、上記ポリブテンの塩素化物又は塩素やフッ素が充分除去されたポリブテンと無水マレイン酸とを100~200℃で反応させて得られるポリブテニルコハク酸を、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミン等のポリアミンと反応させることにより得ることができる。

[0059]

一方、上記ポリブテニルコハク酸イミドの誘導体としては、上記般式(1)又は(2)で表される化合物に、ホウ素化合物や含酸素有機化合物を作用させて、 残存するアミノ基及び/又はイミノ基の一部又は全部を中和したり、アミド化した、いわゆるホウ素変性又は酸変性化合物を例示できる。その中でもホウ素含有ポリブテニルコハク酸イミド、特にホウ素含有ビスポリブテニルコハク酸イミドが最も好ましいものとして挙げられる。

[0060]

。なお、ホウ素含有ポリブテニルコハク酸イミドにおけるホウ素含有量Bと窒素含有量Nとの質量比「B/N」は、通常 $0.1 \sim 3$ であり、好ましくは、0.2 ~ 1 である。

また、上記含酸素有機化合物としては、具体的には、例えばぎ酸、酢酸、グリコール酸、プロピオン酸、乳酸、酪酸、吉草酸、カプロン酸、エナント酸、カプリル酸、ペラルゴン酸、カプリン酸、ウンデシル酸、ラウリン酸、トリデカン酸、ミリスチン酸、ペンタデカン酸、パルミチン酸、マルガリン酸、ステアリン酸、オレイン酸、ノナデカン酸、エイコサン酸等の炭素数1~30のモノカルボン酸や、シュウ酸、フタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸等の炭素数2~30のポリカルポン酸並びにこれらの無水物、又はエステル化合物、炭素数2~6のアルキレンオキサイド、ヒドロキシ(ポリ)オキシアルキレンカーボネート等が挙げられる。

[0061]

なお、本発明に用いる潤滑油において、ポリブテニルコハク酸イミド及び/又はその誘導体の含有量は特に制限されないが、 $0.1\sim15\%$ が望ましく、より望ましくは $1.0\sim12\%$ であることが好ましい。0.1%未満では清浄性効果に乏しくなることがあり、15%を超えると含有量に見合う清浄性効果が得られにくく、抗乳化性が悪化し易い。

[0062]

更にまた、本発明に用いる潤滑油組成物は、次の一般式 (3)

[0063]

【化3】

$$R^{4}Q$$
 P S Z_{n} P QR^{7} (3)

で表されるジチオリン酸亜鉛を含有することが好適である。

上記式 (3) 中のR 4 、R 5 、R 6 及びR 7 は、それぞれ別個に炭素数 1 ~ 2 4 の炭化水素基を示す。これら炭化水素基としては、炭素数 1 ~ 2 4 の直鎖状又は分枝状のアルキル基、炭素数 3 ~ 2 4 の直鎖状又は分枝状のアルケニル基、炭素数 5 ~ 1 3 のシクロアルキル基又は直鎖状若しくは分枝状のアルキルシクロアルキル基、炭素数 6 ~ 1 8 のアリール基又は直鎖状若しくは分枝状のアルキルアリール基、炭素数 7 ~ 1 9 のアリールアルキル基等のいずれかであることが望ましい。また、アルキル基やアルケニル基は、第 1 級、第 2 級及び第 3 級のいずれであってもよい。

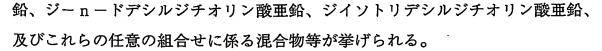
[0064]

上記 R^4 、 R^5 、 R^6 及び R^7 としては、具体的には、メチル基、エチル基、 プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノ ニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基 、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、ノナデ シル基、イコシル基、ヘンイコシル基、ドコシル基、トリコシル基、テトラコシ ル基等のアルキル基、プロペニル基、イソプロペニル基、ブテニル基、ブタジエ ニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基、ヘプテニル基、オクテニル基、ノネニル 基、デセニル基、ウンデセニル基、ドデセニル基、トリデセニル基、テトラデセ ニル基、ペンタデセニル基、ヘキサデセニル基、ヘプタデセニル基、オレイル基 等のオクタデセニル基、ノナデセニル基、イコセニル基、ヘンイコセニル基、ド コセニル基、トリコセニル基、テトラコセニル基等のアルケニル基、シクロペン チル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基等のシクロアルキル基、メチルシ クロペンチル基、ジメチルシクロペンチル基、エチルシクロペンチル基、プロピ ルシクロペンチル基、エチルメチルシクロペンチル基、トリメチルシクロペンチ ル基、ジエチルシクロペンチル基、エチルジメチルシクロペンチル基、プロピル メチルシクロペンチル基、プロピルエチルシクロペンチル基、ジープロピルシク ロペンチル基、プロピルエチルメチルシクロペンチル基、メチルシクロヘキシル 基、ジメチルシクロヘキシル基、エチルシクロヘキシル基、プロピルシクロヘキ シル基、エチルメチルシクロヘキシル基、トリメチルシクロヘキシル基、ジエチ ルシクロヘキシル基、エチルジメチルシクロヘキシル基、プロピルメチルシクロ ヘキシル基、プロピルエチルシクロヘキシル基、ジープロピルシクロヘキシル基 、プロピルエチルメチルシクロヘキシル基、メチルシクロヘプチル基、ジメチル シクロヘプチル基、エチルシクロヘプチル基、プロピルシクロヘプチル基、エチ ルメチルシクロヘプチル基、トリメチルシクロヘプチル基、ジエチルシクロヘプ チル基、エチルジメチルシクロヘプチル基、プロピルメチルシクロヘプチル基、 プロピルエチルシクロヘプチル基、ジープロピルシクロヘプチル基、プロピルエ チルメチルシクロヘプチル基等のアルキルシクロアルキル基、フェニル基、ナフ チル基等のアリール基、トリル基、キシリル基、エチルフェニル基、プロビルフ ェニル基、エチルメチルフェニル基、トリメチルフェニル基、ブチルフェニル基 、プロピルメチルフェニル基、ジエチルフェニル基、エチルジメチルフェニル基 、テトラメチルフェニル基、ペンチルフェニル基、ヘキシルフェニル基、ヘプチ ルフェニル基、オクチルフェニル基、ノニルフェニル基、デシルフェニル基、ウ ンデシルフェニル基、ドデシルフェニル基等のアルキルアリール基、ベンジル基 、メチルベンジル基、ジメチルベンジル基、フェネチル基、メチルフェネチル基 、ジメチルフェネチル基等のアリールアルキル基、等が例示できる。

なお、R⁴、R⁵、R⁶及びR⁷がとり得る上記炭化水素基には、考えられる全ての直鎖状構造及び分枝状構造をが含まれ、また、アルケニル基の二重結合の位置、アルキル基のシクロアルキル基への結合位置、アルキル基のアリール基への結合位置、及びアリール基のアルキル基への結合位置は任意である。また、上記炭化水素基の中でも、その炭化水素基が、直鎖状又は分柱状の炭素数1~18のアルキル基である場合若しくは炭素数6~18のアリール基、又は直鎖状若しくは分枝状アルキルアリール基である場合が特に好ましい。

[0065]

上記ジチオリン酸亜鉛の好適な具体例としては、例えば、ジイソプロピルジチオリン酸亜鉛、ジイソプチルジチオリン酸亜鉛、ジーsecーブチルジチオリン酸亜鉛、ジーnーヘキシルジチオリン酸亜鉛、ジーnーヘキシルジチオリン酸亜鉛、ジーsecーヘキシルジチオリン酸亜鉛、ジーカクチルジチオリン酸亜鉛、ジー2ーエチルヘキシルジチオリン酸亜鉛、ジーnーデシルジチオリン酸亜



[0066]

また、上記ジチオリン酸亜鉛の含有量は、特に制限されないが、より高い摩擦低減効果を発揮させる観点から、潤滑油全量基準且つリン元素換算量で、0.1%以下であることが好ましく、また0.06%以下であることがより好ましく、更にはジチオリン酸亜鉛が含有されないことが特に好ましい。ジチオリン酸亜鉛の含有量がリン元素換算量で0.1%を超えると、DLC部材と鉄基部材との摺動面における上記有機系含酸素化合物の優れた摩擦低減効果が阻害されるおそれがある。

[0067]

上記ジチオリン酸亜鉛の製造方法としては、従来方法を任意に採用することができ、特に制限されないが、具体的には、例えば、上記R4、R5、R6及びR7に対応する炭化水素基を持つアルコール又はフェノールを五二硫化りんと反応させてジチオリン酸とし、これを酸化亜鉛で中和させることにより合成することができる。なお、上記ジチオリン酸亜鉛の構造は、使用する原料アルコールによって異なることは言うまでもない。

本発明においては、上記一般式(3)に包含される2種以上のジチオリン酸亜 鉛を任意の割合で混合して使用することもできる。

[0068]

上述のように、本発明に使用する終減速機用潤滑油は、DLCなどの硬質炭素 薄膜との摺動面に用いた場合に、極めて優れた低摩擦特性を示すものであるが、 特に変速機の作動油として必要な性能を高める目的で、金属系清浄剤、酸化防止 剤、粘度指数向上剤、他の無灰摩擦調整剤、他の無灰分散剤、磨耗防止剤若しく は極圧剤、防錆剤、非イオン系界面活性剤、抗乳化剤、金属不活性化剤、消泡剤 等を単独で又は複数種を組合せて配合し、必要な性能を高めることができる。

[0069]

上記金属系清浄剤としては、潤滑油などの金属系清浄剤として通常用いられる 任意の化合物が使用できる。例えば、アルカリ金属又はアルカリ土類金属のスル ホネート、フェネート、サリシレート、ナフテネート等を単独で又は複数種を組合せて使用できる。ここで、上記アルカリ金属としてはナトリウム(Na)やカリウム(K)等、上記アルカリ土類金属としてはカルシウム(Ca)やマグネシウム(Mg)等が例示できる。また、具体的な好適例としては、Ca又はMgのスルフォネート、フェネート及びサリシレートが挙げられる。

なお、これら金属系清浄剤の全塩基価及び添加量は、要求される潤滑油の性能に応じて任意に選択できる。通常、全塩基価は、過塩素酸法で $0\sim500\,\mathrm{mg\,K}$ OH/g、望ましくは $150\sim400\,\mathrm{mg\,KOH/g}$ であり、その添加量は潤滑油全量基準で、通常 $0.1\sim10\%$ である。

[0070]

[0071]

更に、上記粘度指数向上剤としては、具体的には、各種メタクリル酸エステルから選ばれる1種又は2種以上のモノマーの共重合体やその水添物等のいわゆる非分散型粘度指数向上剤、及び更に窒素化合物を含む各種メタクリル酸エステルを共重合させたいわゆる分散型粘度指数向上剤等が例示できる。また、他の粘度指数向上剤の具体例としては、非分散型又は分散型エチレンーαーオレフィン共重合体(αーオレフィンとしては、例えばプロピレン、1ーブテン、1ーペンテン等)及びその水素化物、ポリイソブチレン及びその水添物、スチレンージエン水素化共重合体、スチレンー無水マレイン酸エステル共重合体、並びにポリアルキルスチレン等も例示できる。

これら粘度指数向上剤の分子量は、せん断安定性を考慮して選定することが必

要である。具体的には、粘度指数向上剤の数平均分子量は、例えば分散型及び非分散型ポリメタクリレートでは5000~100000、好ましくは100000~80000がよく、ポリインブチレン又はその水素化物では800~5000、エチレンーαーオレフィン共重合体又はその水素化物では800~30000、好ましくは10000~20000がよい。また、かかる粘度指数向上剤は、単独で又は複数種を任意に組合せて含有させることができるが、通常その含有量は、潤滑油全量基準で0.1~40.0%であることが望ましい。

[0072]

更にまた、他の無灰摩擦調整剤としては、ホウ酸エステル、高級アルコール、 脂肪族エーテル等の無灰摩擦調整剤、ジチオリン酸モリブデン、ジチオカルバミ ン酸モリブデン、二硫化モリブデン等の金属系摩擦調整剤等が挙げられる。

また、他の無灰分散剤としては、数平均分子量が900~3500のポリブテニル基を有するポリブテニルベンジルアミン、ポリブテニルアミン、数平均分子量が900未満のポリブテニル基を有するポリブテニルコハク酸イミド等及びそれらの誘導体等が挙げられる。

[0073]

更に、上記磨耗防止剤又は極圧剤としては、ジスルフィド、硫化油脂、硫化オレフィン、炭素数2~20の炭化水素基を1~3個含有するリン酸エステル、チオリン酸エステル、亜リン酸エステル、チオ亜リン酸エステル及びこれらのアミン塩等が挙げられる。

更にまた、上記防錆剤としては、アルキルベンゼンスルフォネート、ジノニルナフタレンスルフォネート、アルケニルコハク酸エステル、多価アルコールエステル等が挙げられる。

[0074]

また、上記非イオン系界面活性剤及び抗乳化剤としては、ポリオキシエチレン アルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシ エチレンアルキルナフチルエーテル等のポリアルキレングリコール系非イオン系 界面活性剤等が挙げられる。

更に、上記金属不活性化剤としては、イミダゾリン、ピリミジン誘導体、チア

ジアゾール、ベンゾトリアゾール、チアジアゾール等が挙げられる。

更にまた、上記消泡剤としては、シリコーン、フルオロシリコーン、フルオロ アルキルエーテル等が挙げられる。

[0075]

なお、上記各添加剤を本発明に用いる潤滑油に含有させる場合には、その含有量は、潤滑油全量基準で、他の摩擦調整剤、他の無灰分散剤、磨耗防止剤又は極圧剤、防錆剤、及び抗乳化剤については0.01~5%、金属不活性剤については0.005~1%、消泡剤については0.0005~1%の範囲から適宜選択できる。

[0076]

【実施例】

以下、本発明を実施例と比較例によって、更に具体的に説明するが、本発明は、これら実施例のみに限定されるものではない。

[0077]

図2に示すように、摺動側試験片としてシリンダー状試験片11、相手側試験 片としてディスク状試験片12を用いて、シリンダーオンディスク単体往復動摩 擦試験を行い、以下に示す条件のもとに摩擦係数を測定した。

〔1〕摩擦試験条件

試験装置:シリンダーオンディスク単体往復動摩擦試験機

摺動側試験片:φ15×22mmシリンダー状試験片

相手側試験片:φ24×7.9mmディスク状試験片

荷重 : 400N (摺動側試験片の押し付け荷重)

振幅 : 3. 0 mm

周波数 :50Hz

試験温度 :80℃

測定時間 :30分

[0078]

[2]シリンダー状試験片(摺動側)の作製

IIS G4805に高炭素クロム軸受鋼鋼材として規定されるSUI2鋼を

素材として摺動側試験片であるシリンダー状試験片11を上記寸法に機械加工した後、表面粗さRaを0.04 μ mに仕上げた。

[0079]

[3] ディスク状試験片(摺動相手側)の作製

同じくSUJ2鋼を用いて、相手側試験片であるディスク状試験片12を上記寸法に機械加工し、上部摺動面の表面粗さRaを0.05 μ mに仕上げたのち、PVDアークイオン式イオンプレーティング法により、この表面上に水素原子の量が0.5原子%以下、ヌープ硬度Hk=2170kg/mm²、表面粗さRy=0.03 μ mのDLC薄膜を厚さ0.5 μ mに成膜した。なお、比較例には、DLC薄膜を被覆していないものを用いた。

[0080]

[4]終減速機用潤滑油の調整

終減速機用潤滑油として、ベースオイルとしての鉱油又は合成油(PAO:ポリアルファオレフィン(1ーオクテンオリゴマー))に、S系(化合物として4質量%)、SP系(化合物として1.5質量%)、ボレート系極圧剤(化合物として3質量%)、耐摩耗剤と、脂肪酸エステル系摩擦調整剤をそれぞれ組合わせたものを調整した。

[0081]

[5] 試験結果

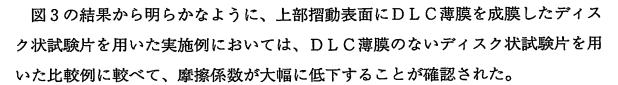
上記シリンダー状試験片及びディスク状試験片、終減速機用潤滑油を表1に示すように組合せて、上記要領によって摩擦係数を測定した。その結果を図3に示す。

[0082]



【表1】

_	_		· -							ī			
終減速機用潤滑油	摩擦調整剤	脂肪酸エステル	脂肪酸エステル	脂肪酸エステル	脂肪酸エステル	脂肪酸エステル	脂肪酸エステル	脂肪酸エステル	脂肪酸エステル	脂肪酸エステル	脂肪酸エステル	脂肪酸エステル	脂肪酸エステル
	極圧剤/耐摩耗剤	S S S	S P ※	ボフート米	张 S	※ W d S	ポフート米	紫の	※ W d S	- ボフート米	迷め	SP WP SP	ボフート米
	典	武洪	鉱油	共湿	PAO	PAO	PAO	航油	規模	出语	PAO	PAO	PAO
ションダー状	シリンダー状 試験片素材		SUJ2	SUJ2	SUJ2	SUJ2	SUJ2	SUJZ	SUJ2	SUJZ	SUJZ	SU12	SUJ2
状試験片	水素量 (a t %)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	1	1		1	ı	1
ディスク	素材(DLC薄膜)	SUJ2 (有)	SUJ2 (有)	SUJ2 (有)	SUJ2 (有)	SUJ2 (有)	SしJ2 (有)	SUJ2 (無)	SUJ2 (無)	SUJ2 (無)	Sしっ2 (無)	SUJ2 (無)	SUJ2 (無)
	X \$		実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6



[0084]

【発明の効果】

以上説明してきたように、本発明によれば、終減速機用潤滑油の存在下で摺動する終減速機の摺動部位における少なくとも一方の摺動面に、水素含有量の少ない硬質炭素薄膜による被覆を施すようにしていることから、終減速機の摺動部位における耐摩耗性及び耐焼付き性を向上させることができると共に、摩擦係数及び摺動抵抗を低減して、自動車の燃費性能を向上させることができるという極めて優れた効果がもたらされる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明の終減速機において硬質炭素薄膜を被覆する摺動部位を例示する断面説明図である。

【図2】

本発明の実施例において摩耗試験に用いたシリンダーオンディスク単体往復動 摩擦試験要領を示す斜視図である。

【図3】

図 2 に示したシリンダーオンディスク単体往復動摩擦試験による摩擦係数の測 定結果を比較して示すグラフである。

【符号の説明】

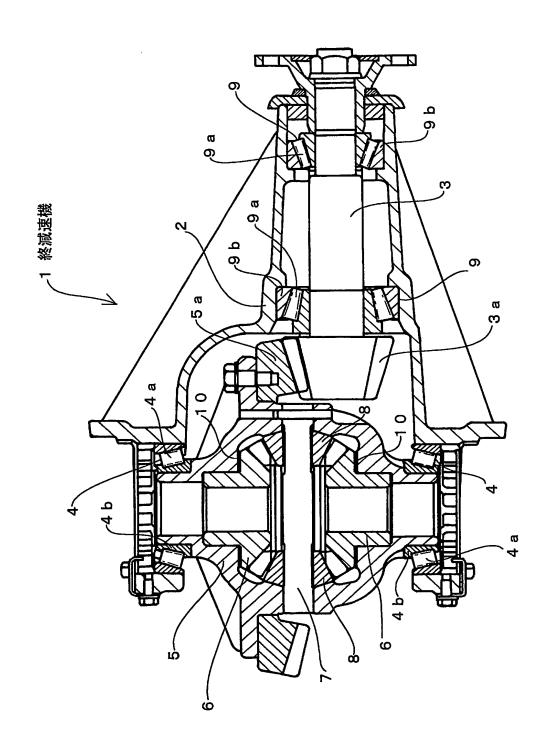
- 1 終減速機
- 4 a サイドベアリングころ (摺動部材)
- 4 b サイドベアリングインナーレース (摺動部材)
- 5 デフケース(摺動部材)
- 6 サイドギヤ (摺動部材)
- 7 ピニオンメートシャフト(摺動部材)
- 8 ピニオンメートギヤ(摺動部材)

10 ワッシャ (摺動部材)



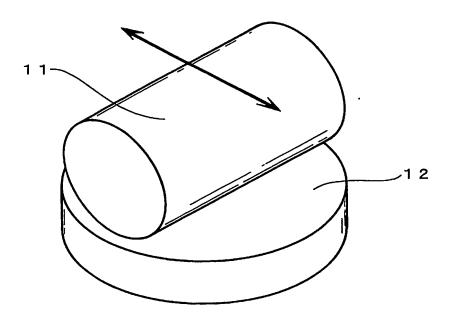
図面

【図1】



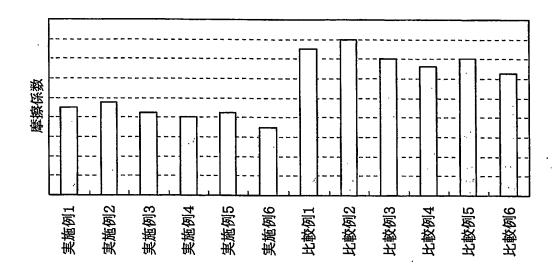


【図2】





【図3】



【書類名】

要約書

【要約】

【課題】 ワッシャーを介して摺接するサイドギヤ背面とデフケース内面の間のような摺動部位における摩擦係数を低減し、これら摺動部位における耐焼付き性及び耐摩耗性を向上させると共に、摺動抵抗を少なくして、自動車の燃費向上に貢献する終減速速機を提供する。

【解決手段】 終減速機用潤滑油の存在下で互いに摺動する摺動部材の少なくとも一方の摺動面に、水素含有量の低い、例えばダイヤモンドライクカーボンのような硬質炭素薄膜から成る被覆を施す。

【選択図】 図1



【書類名】 出願人名義変更届

【整理番号】 NM03-00260

【提出日】平成16年 8月 3日【あて先】特許庁長官 殿

【事件の表示】

【出願番号】 特願2003-206199

【承継人】

【識別番号】 000004444

【氏名又は名称】 新日本石油株式会社

【承継人代理人】

【識別番号】 100102141

【弁理士】

【氏名又は名称】 的場 基憲 【電話番号】 03-5840-7091

【譲渡人】

【識別番号】 000003997

【氏名又は名称】 日産自動車株式会社 【代表者】 カルロス ゴーン

【譲渡人代理人】

【識別番号】 100102141

【弁理士】

【氏名又は名称】 的場 基憲 【電話番号】 03-5840-7091

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 061067 【納付金額】 4,200円

【その他】 譲渡証書及び新日本石油株式会社の委任状は、平成16年8月3

日付手続補足書にて提出致しました。

【提出物件の目録】

【包括委任状番号】 9810101

ページ: 1/E

認定 · 付加情報

特許出願の番号 特願2003-206199

受付番号 50401309683

書類名 出願人名義変更届

担当官 吉野 幸代 4 2 4 3

作成日 平成16年 9月 3日

<認定情報・付加情報>

【承継人】

【識別番号】 000004444

【住所又は居所】 東京都港区西新橋1丁目3番12号

【氏名又は名称】 新日本石油株式会社

【承継人代理人】 申請人

【識別番号】 100102141

【住所又は居所】 東京都文京区本郷1-30-17 M・Rビル

3階 的場国際特許事務所

【氏名又は名称】 的場 基憲

【譲渡人】

【識別番号】 000003997

【住所又は居所】 神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地

【氏名又は名称】 日産自動車株式会社

【譲渡人代理人】

【識別番号】 100102141

【住所又は居所】 東京都文京区本郷1-30-17 M·Rビル

3階 的場国際特許事務所

【氏名又は名称】 的場 基憲



特願2003-206199

出願人履歴情報

識別番号

[000003997]

1. 変更年月日

1990年 8月31日

[変更理由]

新規登録

住 所

神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地

氏 名

日産自動車株式会社



特願2003-206199

出願人履歴情報

識別番号

[000004444]

1. 変更年月日

2002年 6月28日

[変更理由]

名称変更

住所

東京都港区西新橋1丁目3番12号

氏 名

新日本石油株式会社